

jp05213929/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2004 JPO on STN
ACCESSION NUMBER: 1993-213929 JAPIO
TITLE: FLUORINE-CONTAINING COMPOUND AND ITS PRODUCTION
INVENTOR: OHARU KAZUYA; MUROFUSHI HIDENOBU; MIYAJIMA TAKASHI
PATENT ASSIGNEE(S): ASAHI GLASS CO LTD
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
-----------	------	------	-----	----------

JP 05213929 A 19930824 Heisei C07D317-42

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT:	JP 1992-42446	19920131
ORIGINAL:	JP04042446	Heisei
PRIORITY APPLN. INFO.:	JP 1992-42446	19920131
SOURCE:	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1993	

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C07D317-42

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a new thermally stable fluorine-contg. compound capable of giving polymers with unconventionally low refractive index.
CONSTITUTION: The objective compound of formula I (R<SP>1</SP> is 2-7C polyfluoroalkyl), e.g. perfluoro-2-methylene-4-propyl-1,3dioxorane. The compound of the formula I can be obtained by thermal decomposition of a compound of formula II [X is F or OM (M is alkali metal)]. The compound of the formula II can be obtained by oxidizing a fluorine-terminated olefin compound of formula III followed by reaction in the presence of a carbonyl compound to produce an α -ketocarboxylic fluoride of formula IV, which is, in turn, made to react with hexafluoropropene in the presence of a metal fluoride.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-213929

(43)公開日 平成 5 年(1993) 8 月24日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 7 D 317/42

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-42446	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号
(22)出願日	平成 4 年(1992) 1 月31日	(72)発明者	大春 一也 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72)発明者	室伏 英伸 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72)発明者	宮島 隆 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 含フッ素化合物及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】パーフルオロ-2-メチレン-4-プロピル-1, 3-ジオキソランなどの、一般式 (1) (式中、R¹ は炭素数 2~7 のポリフルオロアルキル基) で表される含フッ素化合物。

【化 1】

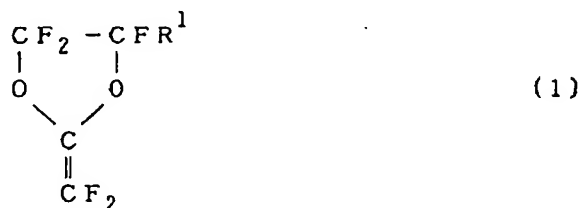


【効果】上記化合物は、熱的安定性が高く、また、単独重合により特殊な溶媒に可溶な非晶質の含フッ素ポリマーを提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)(式中、R¹は炭素数2~7のポリフルオロアルキル基)で表される含フッ素化合物。

【化1】



【請求項2】一般式(2)(式中、R¹は炭素数2~7のポリフルオロアルキル基、Xは、FまたはOM、Mは、アルカリ金属)を熱分解させることを特徴とする一般式(1)(式中、R¹は炭素数2~7のポリフルオロアルキル基)で表される含フッ素化合物の製造方法。

【化2】



【化3】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な含フッ素化合物及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】本発明の一般式(1)(式中、R¹は炭素数2~7のポリフルオロアルキル基)は文献未載の新規化合物である。

【0003】

【化4】

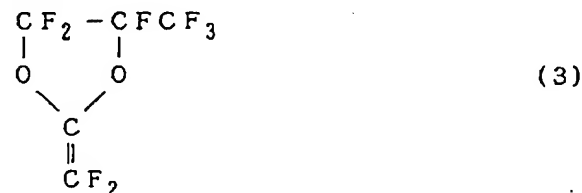


【0004】このような例は、USP 3,307,330に一般式(3)で示される化合物が知られている。この化合物は、単独重合または他のモノマーと共重合して含フッ素

重合体を与える。しかし、トリフルオロメチル基以外のポリフルオロアルキル基が5員環上に置換しているような例は知られていない。そして我々は、5員環上に置換基をトリフルオロメチル基よりかさ高い置換基に変更することによって、重合体の密度が減少し、屈折率が低下することを新たに見いだした。

【0005】

【化5】



【0006】一方、USP 3,978,030に一般式(4)で示される化合物が知られており、重合により低屈折率のフッ素樹脂が得られるが、R²、R³の置換基がかさ高くなるにつれてモノマーの熱的安定性が低下することが知られている。(J. Am. Chem. Soc., 112, 9671 (1990))

【0007】

【化6】

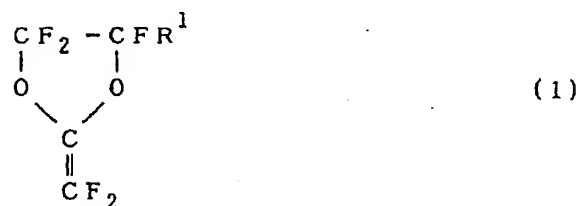


【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来知られていなかった一般式(1)(式中、R¹は炭素数2~7のポリフルオロアルキル基)で表される熱的に安定で重合により従来になく低屈折率の重合体をあたえるような新規な含フッ素化合物を提供することを目的とするものである。

【0009】

【化7】



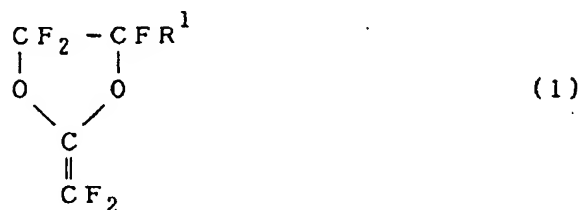
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、第一に、一般式(1)(式中、R¹は炭素数2~7のポリフルオロアルキル基)で表される含フッ素化合物を提供するものであり、第二に、一般式(2)(式中、R¹は炭素数2~7のポリフルオロアルキル基、Xは、FまたはOM、Mは、アルカリ金属)を熱分解させることを特徴とする一般式(1)(式中、R¹は炭素数2~7のポリフルオロ

アルキル基)で表される新規含フッ素化合物の製造方法を提供するものである。

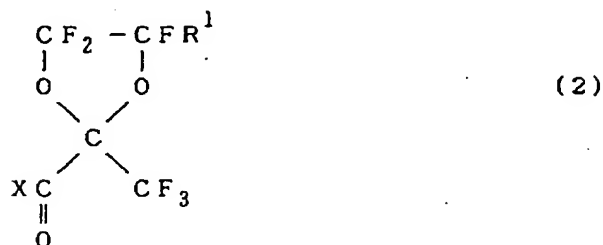
【0011】

【化8】

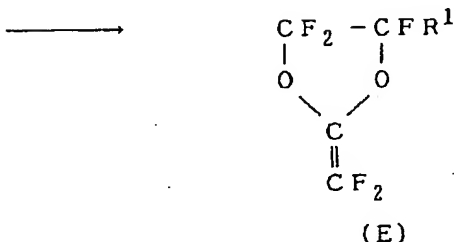
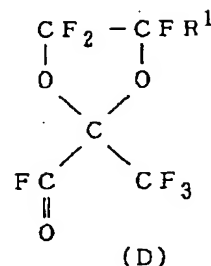
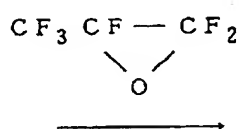
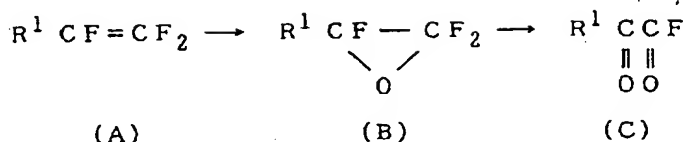


【0012】

【化9】



*



【0015】即ち、含フッ素末端オレフィン化合物

(A)を酸素による直接酸化または、次亜塩素酸ナトリウム水溶液と相間移動触媒存在下の酸化反応で(B)を得ることができる。さらに(B)をカルボニル化合物存在下で反応させるとα-ケトカルボン酸フルオリド

(C)に変換することができる。(C)を金属フッ化物存在下、ヘキサフルオロプロペンオキシドと反応させて(D)を得、熱分解により本発明の新規含フッ素化合物(E)を得ることができる。

*【0013】本発明の含フッ素化合物は、含フッ素ポリマーを合成する際のコモノマーとして、また単独重合のためのモノマーとして有効であり、例えば次のように合成することが可能である。

【0014】

【化10】

【0016】(A)の酸素による直接酸化は、速やかに進行し、(B)を定量的に与える。反応は、トリクロロトリフルオロエタン等の不活性溶媒を使用しても良いが、無溶媒でも問題なく反応する。反応温度は、50℃～200℃、好ましくは、80℃～150℃であり、反応温度が低い場合には、転化率が低くなり、反応温度が高い場合には、分解生成物が多くなる。また、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いた(A)の酸化反応では、テトラオクチルアンモニウムクロリド等の相間移動触媒存

5

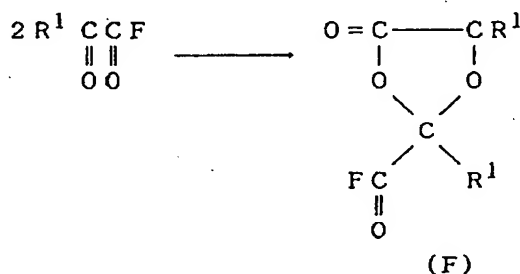
在下、トリクロロトリフルオロエタン等の不活性溶媒または無溶媒中、反応させることにより (B) を得ることができる。このときの反応温度は、0℃～50℃である。

【0017】R¹ の構造は、炭素数 2～7 であればとくに限定するものではないが例えば、-CF₂CF₃、-CF(CF₃)₂、-CF₂CF₂CF₃、-CF₂CF₂CF₂CF₃、-CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃、-CF₂CF(CF₃)₂、-CF₂CF₂CF₂H、-CF₂CF₂OCF₂CF₃等があげられる。

【0018】(B) をたとえばベンゾフェノンやジメチルホルムアミド等のカルボニル化合物と反応させることにより (C) を得ることができる。このときの反応温度は、0℃～280℃でありカルボニル化合物の種類により最適温度が異なる。(C) は、反応条件下容易に (F) なる構造に二量化することがある。しかし、(F) は、(C) と同様の条件で次の反応に用いることができる。

【0019】

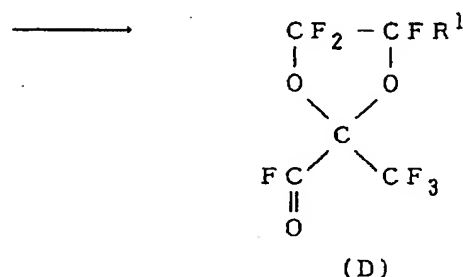
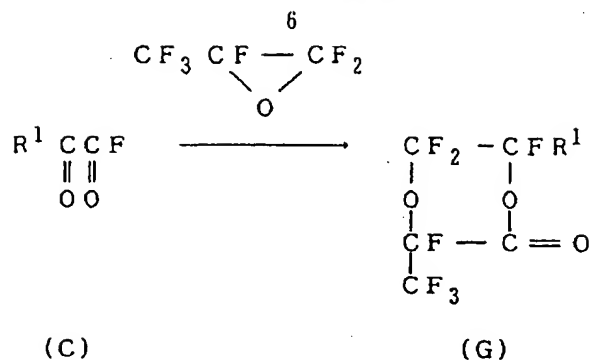
【化11】



【0020】(C) または (F) とヘキサフルオロプロペンオキシドとの反応は、触媒量のフッ化セシウム等のアルカリ金属フッ化物存在下、ジエチレングリコールジメチルエーテル等の極性溶媒中、100℃～180℃で反応させることにより (D) を得ることができる。反応温度が低い場合には、異性体 (G) が主に生成してしまう。(G) は、触媒量のフッ化セシウム等のアルカリ金属フッ化物存在下、ジエチレングリコールジメチルエーテル等の極性溶媒中、100℃～180℃で異性化させて (D) を得ることができる。

【0021】

【化12】



【0022】(E) は、(D) の気相熱分解反応もしくは (D) と水酸化アルカリとを反応して得られるカルボン酸アルカリ塩の熱分解反応により得ることができる。(D) の気相熱分解反応における反応温度は、250℃～400℃、好ましくは280℃～350℃であり、またカルボン酸アルカリ塩の熱分解反応における反応温度は、150℃～300℃、好ましくは200℃～280℃である。反応温度が低い場合には、変換率が低くなり、また高い場合には、分解生成物量が多くなる。

【0023】

【作用】本発明の含フッ素化合物は、単独重合により特殊な溶媒に可溶な非晶質の含フッ素ポリマーを提供することができる。また、他のコモノマーと共重合することにより、特殊な溶媒に可溶な含フッ素ポリマーを提供することができる。

【0024】

【実施例】

実施例 1

パーフルオロ-2-メチル-2-フルオロカルボニル-4-プロピル-1, 3-ジオキソラン 205 g (0.5 モル) と 66 g の水酸化カリウム (15% 含水晶) を溶解した 1000 ml のエタノールをゆっくり混合する。反応混合物の溶媒を留去し蒸発乾固させた後、減圧下 220℃で熱分解する。トラップに捕集された液を蒸留することにより、目的生成物パーフルオロ-2-メチレン-4-プロピル-1, 3-ジオキソラン 144.5 g (84%) を得た。

【0025】bp. 84.0℃

¹⁹F-NMR (δ ppm, CFCI₃ 基準) -80.6 (3F, CF₂), -85.8 (dd, 2F, CF₂O), -122.6 (2F, CFCF₂), -124.4 (2F, CF₂CF₂), -126.0 (dd, 2F, =CF₂), -128.8 (1F, CF)

【0026】また、この化合物は、100℃に保って 1

時間貯蔵したが、分解生成物は認められなかった。

【 0 0 2 7 】

【発明の効果】本発明の含フッ素化合物は、単独重合により特殊な溶媒に可溶な非晶質の含フッ素ポリマーを提*

* 供することができる。また、他のコモノマーと共重合することにより、特殊な溶媒に可溶な含フッ素ポリマーを提供することができる。また、この溶液を用いて低反射コートや薄膜等を作ることができる。